

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-126877

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242
// H01L 21/31

(21)Application number : 10-205468

(71)Applicant : RAMTRON INTERNATL CORP

(22)Date of filing : 21.07.1998

(72)Inventor : EASTEP BRIAN LEE

(30)Priority

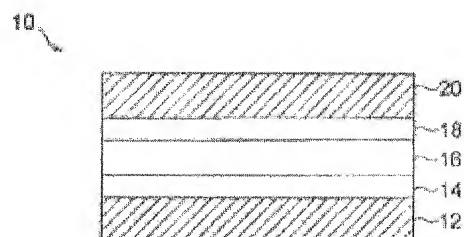
Priority number : 97 896684 Priority date : 18.07.1997 Priority country : US

(54) MULTILAYERED METHOD FOR OPTIMIZING PERFORMANCE OF FERROELECTRIC THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide to a ferroelectric thin film composition profile which is optimized to enhance electrical performance.

SOLUTION: A multilayered ferroelectric thin film contains a nucleating layer 14, a bulk layer 16 and a desired cap layer 18. The thin nucleating layer 14 with a specific composition is realized on a lower electrode 12 for optimizing the ferroelectric crystal orientation, and its required composition is significantly different from the greater part of the ferroelectric thin film. The bulk film 16 utilizes the nucleating layer established as a substrate for its crystal growth. The piling processing having a plurality of steps is executed so as to obtain a desired composition profile. This method is taken into consideration so that a preparation with an optional third composition adjacent to the upper surface of the thin film ensures compatibility with the upper electrode surface and compensates for the mutual action caused by the following processing.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-126877

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 L 27/10
27/108
21/8242
// H 0 1 L 21/31

識別記号
4 5 1

F I
H 0 1 L 27/10
21/31
27/10
4 5 1
D
6 5 1

審査請求 有 請求項の数21 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-205468
(22) 出願日 平成10年(1998) 7月21日
(31) 優先権主張番号 0 8 / 8 9 6 6 8 4
(32) 優先日 1997年 7月18日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 592228963
ラムトロン・インターナショナル・コーポ
レーション
アメリカ合衆国, コロラド州 80921, コ
ロラド・スプリングス, ラムトロン・ドラ
イブ 1850
(72) 発明者 ブライアン リー イーステップ
アメリカ合衆国, コロラド州, コロラ
ド スプリングス, ペリグリン ウェイ
13220
(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外 5 名)

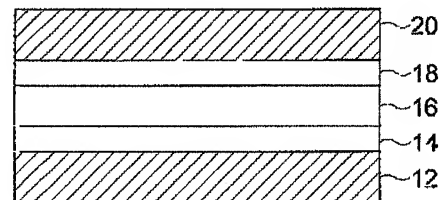
(54) 【発明の名称】 強誘電性薄膜の性能を最適化するための多層方式

(57) 【要約】

【課題】 電氣的性能を高めるために最適化された組成プロファイルを強誘電性薄膜に得ることを提供する。

【解決手段】 多層強誘電性薄膜は、核形成層14、バルク層16および任意のキャップ層18を含んでいる。特定の組成の薄い核形成層14は、強誘電性結晶方位を最適化するために下部電極12上に実現されて、必要とされる組成とは強誘電性薄膜の大半において著しく異なる。バルク膜16は、その結晶成長のための基板として確立された核形成層を利用する。複数ステップの堆積プロセスは、所望の組成プロファイルを得るように実施される。この方法は、薄膜の上部表面の近くのオプションの第3の組成の調節物を、上部電極界面との適合性を確実にするために、また引き続き処理から生じる相互作用を補償するために、考慮している。

10



【特許請求の範囲】

【請求項1】 改良された強誘電性薄膜において、第1の百分比（percentage）の過剰な鉛を含む第1のPZT層を備え、

第2の百分比の過剰な鉛を含む第2のPZT層を備え、該第1の百分比は該第2の百分比よりも大きい、強誘電性薄膜。

【請求項2】 該第1のPZT層は、約50～500オングストロームの厚さのPZT層を備える、請求項1に記載の強誘電性薄膜。

【請求項3】 該第1のPZT層は、約25～35%の過剰の鉛を含むPZT層を備える、請求項1に記載の強誘電性薄膜。

【請求項4】 該第2のPZT層は、約1000～4000オングストロームの厚さのPZT層を備える、請求項1に記載の強誘電性薄膜。

【請求項5】 該第2のPZT層は、約15～20%過剰な鉛を含むPZT層を備える、請求項1に記載の強誘電性薄膜。

【請求項6】 随意的第3のPZT層を更に備える、請求項1に記載の強誘電性薄膜。

【請求項7】 該第3のPZT層は、約200～300オングストロームの厚さのPZT層を備える、請求項6に記載の強誘電性薄膜。

【請求項8】 該第3のPZT層は、約25～35%過剰な鉛を含むPZT層を備える、請求項6に記載の強誘電性薄膜。

【請求項9】 平方センチメートル当たり約30マイクロクロンのスイッチド電荷の Q_{sw} を有する、請求項1に記載の強誘電性薄膜。

【請求項10】 約3.5ボルトのV(90%)を有する、請求項1に記載の強誘電性薄膜。

【請求項11】 強誘電性薄膜を製造する方法において、第1の百分比の過剰な鉛を含む第1のPZT層を形成するステップを備え、第2の百分比の過剰な鉛を含む第2のPZT層を形成するステップを備え、該第1の百分比が該第2の百分比よりも大きい、強誘電性薄膜を製造する方法。

【請求項12】 該第1のPZT層を形成する該ステップは、約50～500オングストローム厚さのPZT層を形成するステップを備える、請求項11に記載の方法。

【請求項13】 該第1のPZT層を形成する該ステップは、約25～35%の過剰な鉛を含むPZT層を形成するステップを備える、請求項11に記載の方法。

【請求項14】 該第2のPZT層を形成する該ステップは、厚さ約1000～4000オングストロームのPZT層を形成するステップを備える、請求項11に記載の方法。

【請求項15】 該第2のPZT層を形成する該ステップは、約15～20%過剰な鉛を含むPZT層を形成するステップを備える、請求項11に記載の方法。

【請求項16】 随意的第3のPZT層を形成するステップ、を更に備える請求項11に記載の方法。

【請求項17】 該第3のPZT層を形成する該ステップは、厚さ約200～300オングストロームのPZT層を形成するステップを備える、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 該第3のPZT層を形成する該ステップは、約25～35%過剰な鉛を含むPZT層を形成するステップを備える、請求項16に記載の方法。

【請求項19】 第1の厚さを有する核形成層と、該第1の厚さよりも大きな第2の厚さを有するバルク層と、を備える改良された強誘電性薄膜。

【請求項20】 該核形成層および該バルク層は各々、PZTの層を備え、該核形成層が該バルク層よりも多くの過剰な鉛を含む、改良された強誘電性薄膜。

【請求項21】 該核形成層および該バルク層は各々、SBTの層を備え、該核形成層が該バルク層よりも多くの過剰なビスマスを含む、改良された強誘電性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般に、強誘電性薄膜に関する。より詳細には、本発明は、改良された電気特性を有する強誘電性薄膜、および強誘電性薄膜を製造するための対応する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】強誘電性薄膜は、一般には、強誘電体メモリセルにおける強誘電体キャパシタのための誘電材料として使用される。適切なメモリ動作のためには、強誘電性薄膜が、外部から印加される電界を加えることに応答して、検出可能な電荷を遊離する（liberate）能力によって明白に示される望ましい電気的性能を得る、ことが重要なことである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】結晶成長特性および薄膜の配向は、この望ましい電気的性能を得るために重要であることが実験室で示されてきた。典型的には、強誘電性薄膜は、強誘電体キャパシタの下部電極といった、導電性電極の表面上に堆積される。下部電極は、白金、イリジウム、酸化イリジウム、酸化ルテニウム、パラジウム、並びに他の貴金属およびその酸化物、あるいは当該技術分野において知られている他の適当な導電性材料といった、様々な薄膜から製造されることができ。これらの電極の各々は、変動する粗さ（changing roughness）および／または導電率を持つ独特な表面を有し、この表面は、引き続いて堆積される強誘電性薄膜の様々な構成要素に対する付着係数（sticking coefficient）に劇的に影響を及ぼす。付着係数が変わるにつれて、強誘

電性薄膜の組成が変わる。電極表面が、強誘電性薄膜の層に順応し始めるにつれて、構成要素 (constituents) に対する付着係数が、変化し、そしてバルクの薄膜の組成を示す (dictate)。したがって、単一の固定された組のスパッタリング条件または溶液の化学的性質 (solution chemistry) を使用して、最適な電気的性能のために要求される組成を得ることができない。

【0004】本発明の改良された強誘電性薄膜に対する引き続く比較のために、約2400オングストロームの厚さを有し、単一工程の堆積を用いて堆積された典型的な先行技術の強誘電性PZT薄膜 (ジルコン酸チタン酸鉛、lead zirconate titanate) は、 $\langle 111 \rangle$ 結晶方位に配向されたおおよそ75%の結晶ドメインを有する。3ボルトのパルスを使用して遊離された「スイッチド電荷 (switched charge)」[「Qsw (3v)」] が、平方センチメートル当たり約21マイクロクーロンに測定された。強誘電体キャパシタのスイッチド電荷が90%に飽和される印加電圧[「V (90%)」] は、約4.5ボルトに測定された。

【0005】望まれることは、前述の電極の変わりやすい性質を補償するために、また所望の薄膜組成プロフィールを示すために、堆積条件において特定の調整がなされる、最適の電気的性能を有する強誘電性薄膜である。

【0006】したがって、本発明の主目的は、電気的性能を高めるために、最適化された組成プロフィールを強誘電性薄膜において得ることにある。

【0007】

【課題を解決するために手段】本発明によれば、特定の組成の薄い核形成層は、強誘電性結晶の方位を最適化するように実現され、またバルク強誘電性薄膜に必要とされる組成とかなり (remarkably) 異なる。バルクの薄膜は、その結晶成長のための基礎 (foundation) としてもたらされた核形成層を利用する。これらの組成条件のために、多工程の堆積プロセスが、所望の組成プロフィールをもたらすように実行される。本発明の方法は、また、上部電極界面との適合を確実にすると共に、引き続く処理から生じる相互作用を補償するように、薄膜の上面の近くにおける随意的第3の組成調整を考慮する。

【0008】本発明の前述の、および他の目的、特徴、および長所は、本発明の好ましい実施の形態の下記の詳細な記述からより容易に明らかになり、その記述は、添付図面を参照して進行する。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、図1を参照すると、強誘電体キャパシタ10が示され、下部電極12、上部電極20、薄い核形成層14、バルク強誘電性層16、および随意的 (optional) 第3の又は「キャップ」強誘電性層18を有する。強誘電体キャパシタ10は、強誘電体メモリセルにおける記憶 (storage) 素子として使用されることができ、このような強誘電体メモリセルのアレイ

に存在する。

【0010】・単一のターゲットを使用する白金の下部電極上のPZTスパッタ堆積

最適化された電気的性能のために、本発明に従って製造されるPZT強誘電性薄膜は、単一のターゲットからスパッタによって堆積され (sputter deposition) 鉛リッチの (鉛に富んだ、lead-rich) (「Pb」) 核形成層14を持ち、スパッタにより堆積された「より少なく」鉛リッチのバルク層16がその後に引き続く。単一のターゲットの堆積を使用して最適の電気的性能を達成するために、本発明の多層方式は、非常に望ましい。鉛リッチの核形成層14を得るために、高圧力および低パワーが、25~35%過剰な鉛を持つ50~500オングストローム厚の薄膜を堆積するために採用される。核形成層14の堆積後に、スパッタ条件は、圧力を下げて、且つ電力を上げることによって、バルク薄膜層16のために鉛含有量 (10~20%過剰の鉛) を減らすように変更される。核形成層14およびバルク層16の組み合わせは、所望の結晶構造を形成するために必要とされる引き続く高温アニールによって適切な核形成および薄膜成長を確実にするために重要である。これらのアニールにおいて、鉛の揮発性は鍵となる役割を演ずる。核形成層14内の高濃度の鉛は、過剰の鉛のための排出経路 (すなわち、下側の (lower) 鉛バルク層16) を維持する一方、結晶形成のために適切な鉛供給を確実にするために重要である。バルク層16の鉛量が過剰すぎるならば、鉛は核形成層14を覆い (overwhelm)、核形成および結晶成長を乱す (disrupt)。バルク層16が鉛不足でありすぎるならば、バルク層16は、必要とされる鉛を核形成層14から消費して、再び結晶成長を乱す。

【0011】いくつかの場合には、鉛に富んだキャップ層18は、引き続くCMOSプロセス中におけるフィルム劣化を和らげる (buffer) ために望ましい。キャップ層18は、使用されるならば、結晶成長に影響を及ぼさないことを確実にするために、理想的には核形成層14から十分に距離をおく (removed)。キャップ層18は、厚さおよび鉛含有量に関して最適化され、上部電極20との適合性を確保する。所望ならば、白金およびイリジウムからなる多層の下部電極12、並びに白金および酸化イリジウムからなる多層の上部電極20を、同様に使用できる。チタン密着層といった他の層を使用することもできる。白金は好ましい電極材料であるが、発明が解決しようとする課題に記載されているように、当該技術分野で知られている他の適当な電極材料を使用できる。

【0012】・スパッタリング条件

好ましい実施例では、PZTスパッタリングターゲットのターゲット組成は、以下の通りである。すなわち、鉛が1.035、ジルコニウムが0.400、チタンが0.600、ランタンが0.030、カルシウムが0.

050、およびストロンチウムが0.020である。下部電極12および上部電極20は白金であり、各々は約1750オングストロームの厚さである。

【0013】下記に関連される(identified)正確なスパッタリング条件は、所与のスパッタリングツールに特有であることに注目すべきである。正確なスパッタリング条件は、他のスパッタリングツールに適合するために必要のように修正される。

【0014】好ましい実施例では、グリフonsスパッタリング堆積装置(Gryphon Sputtering Deposition deposition tool)が使用される。全ての層14、16、および18は、同じ温度(室温)において、そして同じスパッタリング周囲環境(アルゴン)において堆積される。核形成層14のためのスパッタリング条件は、圧力18mTorrにおいて750ワットであり、約30%の過剰の鉛を持つ50オングストロームと100オングストロームとの間のフィルムを生じる(produce)。バルク層16は、圧力2mTorrであり、また1000ワットにおいて堆積され、約15~20%過剰な鉛を持つ残りのフィルム厚を生成する(build up)。随意的キャップ層18が上部電極20の界面特性を高めるために使用されるならば、バルク層16の厚さは、キャップ層18の追加の厚さ分だけ減少される。キャップ層18は、200オングストロームと300オングストロームとの間の厚さであり、25%と35%との間において過剰の鉛を変える。キャップ層18の鉛含有量を生じさせるスパッタリング条件は、25%の過剰の鉛の場合には圧力10mTorrでにおいて750ワットであり、35%過剰の鉛の場合には、圧力18mTorrにおいて550ワットである。

【0015】・電気的性能の改良
層14および16からなる2層強誘電性フィルムは、<111>方位に配向されたほぼ98%の結晶ドメインの結晶配向(orientation)を有し、平方センチメートル当たり約30マイクロクーロンの3ボルトにおいて測定されたQsw(3V)スイッチド電荷を持つ。V(90%)は、約3.5ボルトで測定された。両方の測定とも、発明が解決しようとする課題において参照された単一層の強誘電性フィルムを越えて電気的特性において著しい改善を示す。

【0016】・多重ターゲットを使用する白金下部電極上のPZTスパッタリング蒸着
前述の多層スパッタ堆積技術は、各々がスパッタリングターゲットを含む最少限度の2つのチャンバを有する「クラスター・ツール(cluster tool)」を使用して実行することもできる。クラスター・ツールでは、第1のチャンバは、より高い鉛含有量を有するターゲットを含む。キャパシタが形成されるウエハが、第1のチャンバに移送され、核形成層14は、例えば、30%過剰の鉛で堆積される。核形成層14を堆積後に、ウエハは別のター

ゲット組成を持つ第2のチャンバに移送される。バルク層16は、引き続いて、例えば15~20%過剰の鉛を持つ第2のチャンバ内で堆積される。追加の第3のチャンバおよびターゲット、あるいは第1のチャンバおよびターゲットが、所望ならば、キャップ層18を堆積するために使用されることができる。

【0017】・溶液化学反応あるいはCVD(「化学的気相成長」)

一般に、強誘電性フィルムの特定の領域に対して、組成制御の同じ原理が、溶液化学反応(solution chemistry)およびCVD技術の両方に適用される。両方の場合において、組成変更が、各層に対して必要とされる。例えば、上記のPZTの例に対する溶液化学反応において、3つの異なる鉛含有量および潜在的に多様な(potentially varying)粘度(又は、最小限、異なるスピニング速度)を持つ溶液が、所望のフィルム組成(composition)および厚さの目標を達成するために必要とされる。CVDの場合において、重要な前駆物質(critical precursor)に対する流量が、層の各々に対して変更されることが理想的である。全ての場合、フィルムがその場において(in situ)または別個のアニール工程において結晶化されるかどうかにかかわらず、バルク層16と無関係に核形成層14の組成を制御することは、強誘電体の電気的性能に対する最適な結晶成長および結晶方位(orientation)を確立することにおいて重要である。

【0018】・他の強誘電性材料

ここに記載されている技術は、他の種類の強誘電性材料に容易に適用されることもできる。適当な強誘電性材料として見込みがあり(promise)ような1つの材料はタンタル酸ストロンチウムビスマス(「SBT」、strontium bismuth tantalate)である。揮発性の成分、つまり「A」サイトのペロブスカイト格子の構成要素(constituent)は、PZT強誘電性フィルムの鉛と同様に、電気的性能およびフィルムの方位に重要な役割を演じるビスマスである。ここに教示された多層方式は、電気的性能の改善に関して、起こり得る(potential)同じ長所を提供することが予想される。ビスマスの豊富な核形成層14が使用され、相対的にビスマス不足の(bismuth-poor)バルク層16が後に続く。所望ならば、オプションの(optional)キャップ層18は、前述の例におけるように使用されることができる。

【0019】本発明の原理をその好ましい実施例に記載し、また図示してきたけれども、このような原理を逸脱しないで構成および細部において本発明を修正できることは当業者によって認識されている。したがって、特許請求の範囲の精神および範囲内に入る全ての修正および変更を請求する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法に従って製造された強誘電体キャパシタにおける多層の強誘電性薄膜の断面図で

ある。

【符号の説明】

10…強誘電キャパシタ、12…下部電極、14…核形

成層、16…バルク強誘電性層、18…オプションの第3の又はキャップ強誘電性層、20…上部電極

【図1】

